

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-172134

(43)公開日 平成10年(1998)6月26日

(51)Int.Cl.\*

G 11 B 5/704  
5/82

識別記号

F I

G 11 B 5/704  
5/82

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平8-326249

(22)出願日

平成8年(1996)12月6日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 岸本 幹雄

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 大谷 紀昭

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 神崎 寿夫

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 杉浦 康昭

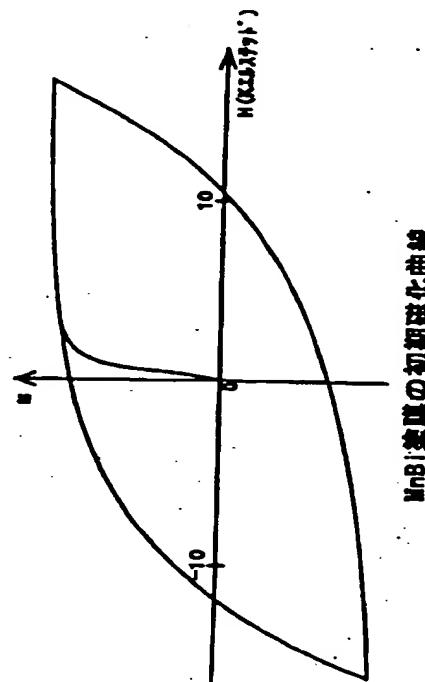
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(55)【要約】

【課題】 下記の磁気記録媒体により、データ面を全てデータ信号の記録に使用できて、かつ低い記録電流でサーボ信号を書き込むことができ、さらに一度書き込んだサーボ信号は、その後消去あるいは書換えされることのほとんどない磁気ディスクを提供する。

【解決手段】 非磁性支持体上に強磁性粉末及び結合剤を主体とする磁性層が設けられおり、前記非磁性支持体と磁性層の間にMnBi磁性粉末を含有する下塗り層が設けられている磁気ディスク。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に強磁性粉末及び結合剤を主体とする磁性層が設けられている磁気ディスクにおいて、前記非磁性支持体と磁性層の間にMnBi磁性粉末を含有する下塗り層が設けられていることを特徴とする磁気ディスク。

【請求項2】 前記下塗り層中に非磁性粉末を含有することを特徴とする請求項1記載の磁気ディスク。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、高密度記録を可能にする磁気ディスクに関する。

【0002】

【従来の技術】 フロッピーディスクは、近年高密度化が強く要求されている。記録密度を向上させるには、ディスクの円周方向の線記録密度の向上と、直径方向のトラック密度の向上が必要となる。線記録密度はディスクの磁性層の記録特性に大きく依存する。一方、トラック密度を向上させるには、書き込みおよび読み出しのための磁気ヘッドを目的とするトラック上に正確に位置決めすることが要求され、サーボ制御が必要になる。

【0003】 サーボ制御には、データ記録面にサーボ信号を記録するデータ面サーボと、記録周波数により磁気ヘッドからの磁界の到達距離が異なることを利用して、データ記録層よりも深層に低周波数のサーボ信号を記録する深層サーボがある。データ面サーボでは、記録面の一部分をサーボ信号に割り当てるため、その分データ信号の記録容量が少なくなる。したがって記録面にデータ信号を詰め込み、できる限り大容量化するためには、記録面にサーボ信号を入れる方法は好ましくない。

【0004】 一方、データ面にサーボ信号を記録しない深層サーボは、データ面を全てデータ信号の記録に使用できるため、大容量化する上で有効である。しかし、近年大容量ディスク用の磁性粉末としては、鉄を主体とする高保磁力のメタル磁性粉末が主流になり、磁気ヘッドの記録電流が限界に近い状態で使用されている。深層にサーボ信号を記録するためには、記録周波数を低くすると同時に、磁気ヘッドにデータ記録時よりも強い記録電流を流して記録する必要がある。しかし前述したように、磁気ヘッドの記録電流はほぼ限界に近い状態にあるため、十分に高い出力のサーボ信号を得るために、さらに強い記録電流で書き込むのは極めて困難な状況にある。さらに、サーボ信号が書き込まれたとしても、装置によって磁気ヘッドの性能にバラツキがあるため、データ書き込み時に、記録電流が強すぎるため、深層部に書き込まれたサーボ信号まで書き換えられてしまい、サーボ信号の出力が著しく低下してしまう問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる現状に鑑み種々検討を行った結果なされたもので、データ面

を全てデータ信号の記録に使用でき、かつ低い記録電流でサーボ信号を書き込むことができ、さらに一度書き込んだサーボ信号は、その後消去あるいは書き換えされることのほとんどない磁気ディスクを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明では非磁性支持体上に、まずMnBi磁性粉末を含有させた下塗り層を形成し、次にこの下塗り層上にデータ信号の記録層である強磁性粉末を含有する上層磁性層を形成する。一度書き込むと、その後消去あるいは書き換えされることのほとんどないサーボ信号は、以下の様にして記録される。まず本発明の磁気ディスクを低温に冷却して消磁（初期化）した後、通常の方法でサーボ信号を記録する。

【0007】 MnBi磁性粉末は、保磁力の温度依存性の一例を示す図1から明らかなように、300Kでは保磁力が約12000Oeと高いが、温度が下がると低下し、100Kでは1500Oe以下となる。したがって、この性質を利用して低温に冷却することにより消磁することができ（初期化）、消磁後は室温で容易に磁化することができる。

【0008】 また、このMnBi磁性粉末を用いた磁気ディスクの室温における初期磁化曲線を示す図2からも明らかなように、初期化後は、室温で2000Oe程度の低い磁界で容易に磁化することができる。しかしながら、この磁気ディスクは一度磁化すると、14000Oe程度の高い保磁力を示すようになる。したがって一度書き込んだサーボ信号は、その後いくら強い記録電流でデータ記録を行っても、消去あるいは書き換えされることはない。上記のように通常の方法で記録したサーボ信号は、MnBi磁性粉末を含有する下塗り層にも、データ記録層である強磁性粉末を含有する上層磁性層にも記録される。

【0009】 次にデータの記録であるが、データ記録も通常の方法により行なうことができる。データ信号を記録すると、強磁性粉末を含有する磁性層は、最初に記録されているサーボ信号から、データ信号に書き換えられる。一方、MnBi磁性粉末を含有する下塗り層に記録されているサーボ信号は書き換えられることはない。なぜならデータを記録するための磁性層の保磁力は、高々3000Oe程度であるのに対して、MnBi磁性粉末を含有する下塗り層の保磁力は14000Oe程度もあるため、磁気ヘッドでは書き換えはもちろん消去されることもほとんどなく、出力の安定したサーボ信号が得られる。即ち本発明の磁気ディスクは、サーボ信号の記録もデータ信号の記録も特殊な方法、装置は必要とせず、従来用いられている装置をそのまま使用して、書き換えはもちろん消去されることのほとんどないサーボ信号が得られるという大きな特徴がある。

【0010】使用するMnBi磁性粉末の粒子径としては、小さいほうが上層磁性層の表面平滑性に与える影響も小さく、高密度記録する上で好都合であるが、小さ過ぎると化学的安定性が低下し、腐食等により磁化が低下しやすくなる。したがって安定したサーボ信号出力と高密度記録を同時に達成するためには、0.2~1.0μmの範囲の粒子径のMnBi磁性粉末を使用することが好ましい。

【0011】このMnBi磁性粉末の粒子径は、通常高密度記録用に使用されている強磁性粉末に比べると大きいが、データ記録用の磁性層に含有させるのではなく、磁性層よりも下層に位置する下塗り層に含有させるため、磁性層の表面平滑性にほとんど影響を与えない。さらに通常サーボ信号の記録密度は、データ信号の記録密度に比べて低いため、比較的大きな粒子径のものを使用しても十分に高いS/Nを得ることができる。

【0012】また、このMnBi磁性粉末を含有する下塗り層には非磁性粉末を添加することが好ましい。下塗り層中に非磁性粉末を添加することにより、粒子径の大きなMnBi磁性粉末を用いた場合でも、上層磁性層の表面平滑性に与える影響を少なくするとともに、非磁性粉末がMnBi磁性粉末同士の間に介在することにより分散安定性、化学的安定性に優れる媒体を得ることが可能となる。

【0013】本発明の磁気ディスクを構成するMnBi磁性粉末を含有する下塗り層および強磁性粉末を含有する磁性層の厚さに関しては、特に限定されることはなく、下塗り層としては、MnBi磁性粉末の粒子径と同等以上にすることが好ましい。また強磁性粉末を含有する磁性層は、あまり厚過ぎると、MnBi磁性粉末を含有する層まで、磁気ヘッドからの磁界が届きにくくなるため、2μm程度以下に設定することが好ましい。またMnBi磁性粉末とともに含有させる非磁性粉末としては、特に限定されることはなく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等、通常磁気記録媒体用に使用される非磁性粉末は全て使用可能である。

【0014】下塗り層中に非磁性粉末を添加する場合のMnBi磁性粉末の量は、特に制限されないが、多すぎると、サーボ信号の出力が大きくなり過ぎて、フィルタ等を用いてデータ信号とサーボ信号を分離するときに、データ信号のS/Nが低下しやすくなる。一方少な過ぎると、サーボ信号の出力が低くなり、サーボ制御時にエラーが発生しやすくなる。したがってMnBi磁性粉末の含有量は、非磁性粉末に対して2~40重量%とすることが好ましい。

【0015】さらに、データ信号を記録するための上層磁性層に使用する強磁性粉末としては、鉄を主体とするメタル磁性粉末、バリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト等の六方晶フェライト磁性粉末、Co- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など磁気記録用に使用可能な磁性粉末は主

て適用できるが、鉄を主体とするメタル磁性粉末や六方晶フェライト磁性粉末などの1000Oe以上の保磁力を有する強磁性粉末を使用したときに、特に本発明の媒体が威力を發揮する。なぜなら、磁性層にこれらの高保磁力磁性粉末を使用したときには、データ記録時に磁気ヘッドに強い記録電流を流す必要があるが、通常の深層サーボでは、サーボ信号までデータ信号に書換えられやすくなるためである。

#### 【0016】

10 【発明の実施の形態】この発明について詳細に説明する。

【0017】まず、MnBi磁性粉末は、図1において既述したように、300Kでは保磁力が約12000Oeと高いが、温度が下がると低下し、100Kでは1500Oe以下となる。したがって、この性質を利用して低温に冷却することにより消磁することができ（初期化）、消磁後は室温で容易に磁化することができる。

【0018】また、図2において説明したように、このMnBi磁性粉末を用いた磁気ディスクは、初期化後は20室温で2000Oe程度の低い磁界で容易に磁化することができるが、一度磁化すると12000Oe程度の高い保磁力を示すようになり、その後のデータの消去や書き換えが極めて困難になる。

【0019】図3は、このMnBi磁性粉末を用いた磁気ディスクと、下塗り層を設けず保磁力18000Oeのメタル磁性粉末のみを用いた磁気ディスクの消去特性を比較したものである。メタル磁性粉末のみを用いた磁気ディスクでは、約7mAの消去電流で消去されて再生出力はゼロになる。これに対しMnBi磁性粉末を用いた磁気ディスクでは、7mAの消去電流ではほとんど出力が低下せず、さらに高い消去電流においても約10%出力が低下するだけである。このことは、一度サーボ信号を記録すると、その後データ信号を記録しても、サーボ信号が消去あるいは書換えされることはほとんどなく、極めて安定した出力のサーボ信号が得られることを示している。

【0020】この発明のMnBi磁性粉末は、粉末冶金法、アーク炉溶解法、高周波溶解法、溶融急冷法等によりMnBiインゴットとし、これを粉碎して製造され、40 たとえば、粉末冶金法で製造する場合、インゴットを作製する工程、これを粉碎する工程および安定化処理工程に分けて下記のようにして製造される。なお必ずしも粉碎法によらずMnBi磁性粉末としてもよい。

【0021】まずインゴットの作製は、50~300メッシュのMn粉およびBi粉を充分に混合し、これを加圧プレスして成型体とし、インゴットが作製される。

【0022】Mn粉およびBi粉を混合する場合、その比率（Mn/Bi）はモル比で45:55から65:35の範囲にするのが好ましく、Biに比べてMnを多くすると、MnBi磁性粉末としたときにその表面にMn

の酸化物や水酸化物を形成することにより、MnBi磁性粉末の耐食性が向上し、良質な磁性粉末が得られる。このため、Biに比べてMnを多くするのがより好ましい。

【0023】ここで使用されるMn粉およびBi粉としては、不純物の含有量が少ないものを使用するのが好ましいが、磁気特性を調整するときには、これにNi、Al、Cu、Pt、Zn、Feなどの金属を添加して使用される。このような金属を添加する場合、その添加量は、MnBiに対して0.6原子%以上とすることにより磁気特性を良好に制御することができ、5.0原子%より少なくすることによりMnBiの結晶構造自体を良好に維持することができMnBi本来の特性を発揮できるため、0.6~5.0原子%の範囲内になるようとするのが好ましい。また、これらの添加方法としては、あらかじめMnとこれらの元素の合金を作ておくことが好ましい。

【0024】また、Mn粉またはBi粉としては、あらかじめ粉碎してあったものを用いてもよいし、フレークあるいはショット等の塊を粉碎により微粉化して用いてもよい。焼結反応により合成する場合には、MnとBiの接触界面を通しての拡散反応によりMnBiが生成するため、Mn粉およびBi粉は50~300メッシュに微粉化したものを用いると生成反応がスムーズに進む。これらMn粉およびBi粉の混合は、自動乳鉢、ボールミルなど任意の手段で行われる。

【0025】Mn粉およびBi粉を加圧プレスして成型体とする場合、加圧力は1~8t/cm<sup>2</sup>にすることにより均一なインゴットが作製される。加圧力を1t/cm<sup>2</sup>以上とすることによりMnBiインゴットをより均一にすることことができ、8t/cm<sup>2</sup>以下とすることにより生産性を向上することができる。

【0026】得られた成型体は、ガラス容器あるいは金属容器に密封され、容器内は真空あるいは不活性ガス雰囲気とし、熱処理中の酸化が防止される。不活性ガスとしては、水素、空素、アルゴン等が使用できるが、コストの点から空素ガスが最適なものとして使用される。このように成型体を密封した容器は、次いで、電気炉に入れられて、260~271°Cで2~15日間熱処理される。熱処理温度を260°C以上とすることにより熱処理を短時間で行うことができるとともに、得られるインゴットの磁化量を高くすることができ、また271°C以下とすることによりBiの融解を抑制し、均一なインゴットが得られるため、Biの融点直下で行うことが好ましい。

【0027】このようにして作製されたMnBiインゴットは取り出されて、予め自動乳鉢等により不活性ガス雰囲気中で粗粉碎され、粒子サイズが100~500μ

mに調整される。そして、ボールミル、遊星ボールミル等を用いたボールの衝撃を利用した湿式粉碎、あるいはジェットミル等の乾式粉碎により粒子間や容器の壁への粒子の衝突による衝撃により微粒子化される。

【0028】このボールの衝撃を利用した粉碎においては、粉碎が進むにつれて、ボールの径を段階的に小さくして粉碎すると、より粒子径の均一な磁性粉が得られる。元々、MnBiは六方晶構造を有するために、劈開する性質を示し、このために高いエネルギーをかけて粉碎する必要はない。湿式粉碎の場合の液体としては有機溶媒を使用することが好ましく、さらに有機溶媒としてはトルエン等の非極性溶媒を使用し、あらかじめ溶媒中の溶存水分を除去しておくことが好ましい。一方、乾式粉碎の場合には、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。この非酸化性雰囲気としては、真空あるいは窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気が好適なものとして用いられる。

【0029】このようにして得られるMnBi磁性粉末の平均粒子径は、0.1μm以上20μm以下の範囲にあり、粉碎条件により粒子径をコントロールできる。粒子径が0.1μmより大きくすることにより最終的に得られる磁性粉の飽和磁化を高くすることができ、また20μm以下とすることにより、磁性粉の保磁力を十分に大きくすることができるとともに、最終的に得られる媒体の表面平滑性が良好となり、十分な記録を行うことができるが、本発明の磁気ディスク用には、上記の方法で作製したMnBi磁性粉末の内、既述したように平均粒子径が0.2~1.0μmの範囲のものを使用することが好ましい。

【0030】以上の工程により、16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて3000~150000Oeの範囲に、80Kにおいて50~1000Oeの範囲にあり、かつ300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化量が、20~60emu/gの範囲にあるMnBi磁性粉末が得られる。このような方法で作製したMnBi磁性粉末は化学的に不安定であり、高温、高温下に長時間保持すると腐食が進行し、磁化が劣化する問題にあるため、以下の安定化するための処理を行うことが望ましい。

【0031】MnBi磁性粉末の安定化処理方法としては、MnBi磁性粉末の表面近傍に、MnBi磁性粉末自身が有するMnあるいはBiを用いてこれらの金属の酸化物、水酸化物の被膜を形成する方法や、MnあるいはBiを用いてこれらの金属の窒化物あるいは炭化物等の被膜を形成する方法、さらにMnBi磁性粉末に直接、あるいは前述の被膜を形成した上にさらにチタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、カーボンなどの無機物の被膜を形成させるなどの方法がある。これらの方法はいずれもMnBi磁性粉末の表面に無機物の被膜を形成するものであるが、MnBi磁性粉末の表面に界

面活性剤などの有機物の被膜を形成することも有効である。

【0032】これらの安定化処理方法において、代表的なものとして、酸素を利用してMnBi磁性粉末の表面にMnおよびBiの酸化物の被膜を形成する方法について説明について説明する。

【0033】まずMnBi磁性粉末を100ppmから10000ppm程度の酸素を含有する窒素ガスやアルゴンガス中、20～150℃の温度で加熱する。加熱時間としては0.5時間から40時間程度が適当である。温度が低いほど、この加熱時間を長くすることが好ましい。この処理により、MnおよびBiの酸化物が形成される。特にこの処理において、MnBi磁性粉末の化学的安定性に大きく寄与するMnの酸化物が優先的に形成される。この酸化の度合いを大きくするほど表面近傍に形成される酸化物被膜は厚くなり、化学的安定性は向上するが、飽和磁化の初期値が低下してしまう。この酸化物の厚さを正確に測定することは困難であるが、磁性粉末の飽和磁化で表して300Kにおいて20～60emu/gの範囲になるように調整することが好ましい。飽和磁化が20emu/gより小さい磁性粉末は、酸化物被膜の厚さが厚いため、化学的安定性は良好となるが、飽和磁化が低すぎて磁気記録媒体とした時の再生出力が小さくなる。また60emu/gより大きいと酸化物被膜の厚さが薄すぎて化学的安定性に劣る。

【0034】以上のような処理により、MnBi磁性粉末の化学的安定性は著しく向上するが、この状態の磁性粉末は触媒活性が極めて強く、磁気記録媒体では、磁性粉末を通常有機物である結合剤樹脂中に分散させて使用するため、このような触媒活性の強い磁性粉が有機物である結合剤樹脂と接すると、その触媒性により結合剤樹脂が分解され、さらに分解した結合剤樹脂から生じた物質により磁性粉末が腐食する可能性がある。

【0035】そこで次に、前述の処理を行った後、さらに不活性ガス中熱処理して、MnBi磁性粉末の表面近傍に形成されているMnの酸化物を安定な酸化物であるMnO<sub>2</sub>に変換する。このMnO<sub>2</sub>への変換は、前述の熱処理温度よりも高いことが好ましく、通常200～400℃程度にするのが好ましい。温度が200℃より低いとMnO<sub>2</sub>への変換が不十分であり、400℃より高いとMnBiがMnとBiに分解し易くなる。また不活性ガスとしては通常窒素ガスやアルゴンガスが使用されるが、真空中熱処理しても同じ効果が得られる。またさらにMnO<sub>2</sub>の構造としては、α型やβ型、さらにγ型が知られているが、触媒活性が最も小さいβ型にすることが好ましく、β型にするためには熱処理温度を300～400℃にすることが特に好ましい。

【0036】このような熱処理を施すことにより、MnBi磁性粉末の表面近傍には、主としてMnO<sub>2</sub>で表されるMnの酸化物被膜が形成され、化学的安定性に優

れ、磁性粉末の平均粒子径が0.1μm以上20μm以下の範囲にあり、かつ16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が、300Kにおいて3000～15000Oeの範囲に、80Kにおいて50～1000Oeの範囲にあり、かつ300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化量が、20～60emu/gの範囲にあり、さらに結合剤樹脂中の分散性、配向性などに優れた磁性粉末を得ることができる。

【0037】次に本発明の磁気記録媒体用には、上記の方法で作製したMnBi磁性粉末の内、粒子径が0.2～1μmの範囲のものを使用して、非磁性粉末、結合剤樹脂、有機溶剤などとともに、常法に準じて混合分散して塗料を調製し、これを基体上に塗布、乾燥してサポート信号を記録するための下塗り層を形成する。

【0038】ここに用いる結合剤樹脂としては、一般に磁気記録媒体に用いられているものがいずれも使用され、たとえば、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、纖維素系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート化合物、放射線硬化型樹脂などが用いられる。

【0039】なおMnBi磁性粉末は、すでに述べたように水分が存在すると腐食、分解しやすく、特に水分が酸性のときに腐食、分解が顕著になる。そこでMnBi磁性粉末を磁性層中に均一に分散させる場合は上記の結合剤樹脂で十分であるが、水分に対する安定性をさらに向上させる上で、上記の結合剤樹脂中にさらに塩基性官能基を含ませることにより、化学的安定性をさらに向上させることができる。この塩基性官能基としては、たとえば、イミン、アミン、アミド、チオ尿素、チオソール、アンモニウム塩またはホスホニウム化合物等が適している。

【0040】また磁性層中に塩基性官能基を含ませる手段として、塩基性官能基を有する添加剤を添加することも効果的である。この添加剤に含ませる塩基性官能基も、前記結合剤樹脂と同様に、イミン、アミン、アミド、チオ尿素、チオソール、アンモニウム塩またはホスホニウム化合物等が適している。さらにSiやAl、Ti等のカップリング剤を各種のアミンで変性したものなども好適なものとして使用できる。このような塩基性官能基を含有する添加剤の添加量は、一般的には多くなるほど化学的安定性は向上するが、多過ぎると磁性層の磁束密度が低下する。そこで、通常は磁性粉末に対して重量比で1～15%程度とすることが好ましい。

【0041】有機溶剤としては、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなど従来汎用されている有機溶剤が単独でまたは2種以上混合して使用される。また前述した理由により、これらの有機溶剤中に溶存している水分はできる限り除去してから使用することが好ましく、また有機溶剤の中でも水を溶解しにくい

非極性の溶剤を使用することがさらに好ましい。

【0042】このようにMnBi磁性粉粉末と、非磁性粉末、結合剤樹脂、有機溶剤などとともに混合分散して塗料を調整し、この塗料をポリエスチルなどの支持体上に任意の塗布手段によって塗布し、乾燥して下塗り層を形成した後、データを記録するための磁性層を形成する。この磁性層も常法に準じて行なうことができる。即ち鉄を主体とするメタル磁性粉末やバリウムフェライト磁性粉末などの強磁性粉末とその他各種の添加剤を結合剤とともに混合分散して磁性塗料を調整し、これを上記の下塗り層上に磁界配向処理を行なながら塗布し、乾燥することにより作製することができる。

【0043】MnBi磁性粉末を含有する下塗り層および強磁性粉末を含有する磁性層の厚さに関しては、既述したように特に限定されることはないが、下塗り層としては、MnBi磁性粉末の粒子径と同等以上にすることが好ましい。また強磁性粉末を含有する磁性層は、あまり厚過ぎると、MnBi磁性粉末を含有する層まで、磁気ヘッドからの磁界が届きにくくなるため、2μm程度以下に設定することが好ましい。従って、MnBi磁性粉末を含有する下塗り層の厚さとしては、0.2μm～5μmが好ましく、0.5μm～2μmがより好ましい。また上層磁性層の厚さとしては、2μm以下が好ましく、1.0μm以下がより好ましい。

【0044】以上、MnBi磁性粉粉末を含有する下塗り層をまず形成し、さらにその上に強磁性粉末を含有する磁性層を形成する逐次重層塗布法で媒体を作製する方法を例にあげて説明したが、上記2種類の塗料を同時に塗布する同時重層塗布法によても本発明の媒体を作製できることは言うまでもない。本発明の、一度サーボ信号を記録するとその後消去および書換えされることのない媒体は、その作製方法には依らず、MnBi磁性粉粉末を含有する下塗り層上に、メタル磁性粉末やバリウムフェライト磁性粉末などの強磁性粉末と結合剤を含有する磁性層を形成することにより実現することができる。

#### 【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

#### 【0046】実施例1

《MnBi磁性粉末の作製》粒子サイズが200メッシュになるように粉碎したMn粉末およびBi粉末を、M

nとBiがモル比で55:45になるように秤量し、ボールミルを用いて十分混合した。

【0047】次にこれらの混合物を、加圧プレス機を用いて、3トン/cm<sup>2</sup>の圧力で直径20mm、高さ10mmの円柱状に成型した。この成型体を密閉式のアルミ容器に入れ、真空に引いた後、空素ガスを0.5気圧導入した。次にこの容器を電気炉に入れ、270℃の温度で10日間熱処理した。熱処理後、MnBiインゴット空気中に取り出し、乳鉢で軽く粉碎して磁気特性を測定した。300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力は8400eで、磁化量は53.6emu/gであった。

【0048】次に上記の粗粉碎したMnBi粉末を、遊星ボールミルを用いて微粉碎した。内容積1000ccのボールミルボットに、直径3mmのジルコニアボールを内容積の1/3を占めるように充填した。この中に、粗粉碎したMnBi粉末500gと、溶媒としてトルエンを500g入れ、回転数150rpmで8時間粉碎した。得られたMnBi磁性粉末を取り出し、トルエンを蒸発させた後、磁気特性を測定した。300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力および磁化量は、それぞれ9800eおよび36.2emu/gであった。

【0049】前記の方法により得られたMnBi磁性粉末に、以下の方法で安定化処理を施した。トルエンに浸した状態でMnBi磁性粉を取り出し、熱処理容器に移して室温で約2時間真空乾燥した。次に同じ容器に入れたまま、酸素を1000ppm含有する空素ガスを1気圧導入し、40℃の温度において、15時間熱処理を行った。

【0050】引き続き第2段階の熱処理として、容器に充填されている酸素混合ガスを真空引きして除去した後、空素ガスを0.5気圧導入し、温度を330℃まで上昇させた後、この温度で2時間加熱処理した。

【0051】上記の方法により、最終的に得られたMnBi磁性粉末の平均粒子径は、0.5μmで、300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力および磁化量は、それぞれ9700eおよび40.1emu/gであった。

#### 【0052】

《サーボ信号記録用非磁性粉末およびMnBi磁性粉末含有塗料の作製》	
非磁性粉末：a-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80重量部
平均粒子長さ：0.15μm	
BET比表面積：54.5m <sup>2</sup> /g	
カーボンブラック	10重量部
平均粒子径：0.02μm	
DBP吸油量：100ml/100g	
MnBi磁性粉末：	10重量部
平均粒子径：0.5μm	

11

12

BET比表面積: 12.6 m <sup>2</sup> /g
保磁力: 9700 Oe
飽和磁化: 40.1 emu/g
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (UCC社製: VAGH) 15重量部
ポリウレタン樹脂 (大日本インキ化学工業社製: T-5250) 10重量部
メチルイソブチルケトン 100重量部
トルエン 100重量部

この組成物をボールミルにより十分分散させた後、ポリイソシアネートを5重量部加えて、攪拌混合した。その後厚さ6.2 μmのPETベースフィルム上に、乾燥後の

厚さが2 μmになるように塗布し、サーボ信号記録用の下塗り層を形成した。

【0053】

## 《データ記録用磁性塗料の作製》

強磁性粉末: 100重量部

Fe-Co合金磁性粉末
平均粒子長さ: 0.12 μm
BET比表面積: 52.6 m <sup>2</sup> /g
保磁力: 1800 Oe
飽和磁化: 138.3 emu/g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10重量部
平均粒子径: 0.2 μm
BET比表面積: 18.2 m <sup>2</sup> /g
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (UCC社製: VAGH) 15重量部
ポリウレタン樹脂 (大日本インキ化学工業社製: T-5250) 10重量部
メチルイソブチルケトン 80重量部
トルエン 80重量部

この組成物をボールミルにより十分分散させた後、ポリイソシアネートを5重量部加えて、攪拌混合した。その後前記のサーボ信号記録用下塗り層上に、乾燥後の厚さが0.3 μmになるように塗布し、データ信号記録用の磁性層を形成した。

【0054】この塗膜にカレンダー処理を行なったのち、3.5インチサイズに打ち抜き、フロッピーディスクを作製した。

## 【0055】実施例2

実施例1におけるサーボ信号記録用塗料の作製において、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびMnBi磁性粉末の含有量を、それぞれ80重量部および10重量部から70重量部および20重量部に変更した以外は、実施例1と同様にしてサーボ信号記録用塗料を調整して下塗り層を形成し、さらにこの下塗り層上にデータ記録用の塗料を塗布して、磁性層を形成した。次に、3.5インチサイズに打ち抜き、フロッピーディスクを作製した。

## 【0056】実施例3

実施例1におけるサーボ信号記録用塗料の作製において、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変えて、平均粒子径0.2 μm、BET比表面積17.6 m<sup>2</sup>/gのTiO<sub>2</sub>をした以外は、実施例1と同様にしてサーボ信号記録用塗料を調整して下塗り層を形成し、さらにこの下塗り層上にデータ記録用の塗料を塗布して磁性層を形成した。次に、3.5

インチサイズに打ち抜き、フロッピーディスクを作製した。

## 【0057】実施例4

30 実施例1におけるデータ記録用磁性塗料の作製において、強磁性粉末をFe-Co合金磁性粉末から、平均粒子径0.05 μm、BET比表面積35 m<sup>2</sup>/g、保磁力1250 Oe、飽和磁化62.5 emu/gのバリウムフェライト磁性粉末に変更した以外は、実施例1と同様にしてサーボ信号記録用塗料を調整して下塗り層を形成し、さらにこの下塗り層上に前記の変更したデータ記録用の塗料を塗布して磁性層を形成した。次に、3.5インチサイズに打ち抜き、フロッピーディスクを作製した。

## 40 【0058】比較例1

実施例1において、サーボ信号記録用塗料の作製において、MnBi磁性粉末を使用せずに、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を80重量部から90重量部に変更した以外は、実施例1と同様にしてサーボ信号記録用塗料を調整して下塗り層を形成し、さらにこの下塗り層上にデータ記録用の塗料を塗布して磁性層を形成した。次に、3.5インチサイズに打ち抜き、フロッピーディスクを作製した。

## 【0059】比較例2

実施例1において、サーボ信号記録用の下塗り層を形成することなしに、MnBi磁性粉末を磁性層中に20重

量部含有させて、強磁性粉末のFe-Co合金磁性粉末100重量部から80重量部に変更した以外は、実施例1と同様にしてデータ記録用の塗料を塗布して磁性層塗膜を形成し、次に3.5インチサイズに打ち抜き、フロッピーディスクを作製した。

【0060】本実施例では、下塗り層も磁性層も基本的な構成のものについて説明したが、更に各層に添加剤を添加しても、本発明の特徴をなんら損なうものではないことは言うまでもない。

#### 【0061】実施例5

《サーボ信号およびデータ信号の記録再生》実施例1～3のフロッピーディスクは、まず液体空素中に浸すことにより冷却し、このあと速やかに1000Oeの交流磁界を印加して初期化した。

【0062】サーボ信号およびデータ信号の記録再生には、日本電気製のフロッピーディスクドライブFD1331を使用した。ディスク回転数は毎分360回転で、磁気ヘッドは、ギャップ長さ0.5μmのセンダストヘッドを使用した。サーボ信号として、まず記録周波数0.25MHzの矩形波をディスクの最内周部のトラックに記録した。この周波数は記録波長に換算すると、約7μmになる。またデータ信号としては、記録周波数1.25MHzの矩形波をディスクの最内周部の同じトラック上に重ねて記録した。この周波数は記録波長に換算すると、約1.4μmになる。記録電流は、サーボ信号、データ信号ともにゼロツーピークで10mAとした。

【0063】信号の再生には、スペクトラムアナライザを用いて、0.25MHzおよび1.25MHz成分の出力を測定した。

【0064】記録再生は以下の2種類の方法で行なった。まず第1番目の方法として、サーボ信号を記録した後、このトラックを記録時と同じ10mAの直流電流を流して直流消去した。次に、このトラックの再生出力を測定し、SB①とした。この直流消去により、磁性層に書き込まれたサーボ信号は消去されるが、MnBi磁性粉末を含む下塗り層に書き込まれたサーボ信号は消去されないため、再生出力は下塗り層に書き込まれたサーボ信号のみの値となる。

【0065】次に、第2番目の方法として、サーボ信号を記録した後、同じトラック上にデータ信号を重ね記録した。このトラックを再生すると、再生信号にはサーボ信号とデータ信号の2種類の波長成分が含まれているため、それぞれの成分をスペクトラムアナライザを用いて分離再生した。この時のサーボ信号出力をSB②、データ信号出力をDTとした。この重ね書きにより、最初のサーボ信号の記録時に下塗り層と磁性層の両方の層に書き込まれたサーボ信号の内、磁性層に書き込まれた信号は、データ信号記録時にデータ信号に書き換えられる。したがってこのトラックを再生すると、下塗り層からのサーボ信号SB①と、磁性層からのデータ信号DTが得られる。

【0066】実施例および比較例のディスクについて、実施例1で作製したディスクのDTの出力値を100%とし、これに対する各ディスクの上記SB①、SB②、DTの出力比の結果を表1に示す。

【0067】下塗り層にMnBi磁性粉末を含有させた実施例1～4のディスクのサーボ信号出力は、2種類の方法で測定したSB①、SB②とともに、サーボ制御を行うのに十分な強さの値が得られている。またデータ信号出力も十分に高い値が得られており、サーボ信号出力とデータ信号出力DTのバランスの取れた出力が得られることがわかる。

【0068】一方下塗り層を形成しているが、非磁性粉末を含有するだけで、MnBi磁性粉末を含有しない比較例1のディスクでは、直流消去後のサーボ信号出力SB①はゼロであり、また通常用いられる深層サーボに相当するサーボ信号出力SB②も、磁性層厚さが薄いためほとんど効果がなく、サーボ制御を行うための出力としては不十分である。さらに下塗り層を形成せずに、磁性層中にMnBi磁性粉末を含有させた比較例2のディスクでは、MnBi磁性粉末がを含有しているために、実施例のディスクに比べて出力は低いが、サーボ信号出力SB②が得られる。しかし比較的粒子径の大きなMnBi磁性粉末を磁性層中に含有させた結果として、データ信号出力DTそのものが、低くなってしまう。

#### 【0069】

【表1】

【表1】 磁気ディスクのサーボ信号およびデータ信号の再生出力

	下塗り層	磁性層	サーボ信号出力		データ信号出力
			SB①(%)	SB②(%)	
実施例1	非磁性粉末 : 90 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 カーボン : 10 MnBi磁性粉末 : 10	強磁性粉末:100 Fe-Co合金磁性粉末	3.6	3.1	100
実施例2	非磁性粉末 : 90 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 70 カーボン : 10 MnBi磁性粉末 : 20	強磁性粉末:100 Fe-Co合金磁性粉末	5.4	5.0	92
実施例3	非磁性粉末 : 90 TiO <sub>2</sub> : 90 カーボン : 10 MnBi磁性粉末 : 10	強磁性粉末:100 Fe-Co合金磁性粉末	3.4	2.9	102
実施例4	非磁性粉末 : 90 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 カーボン : 10 MnBi磁性粉末 : 10	強磁性粉末:100 Ba-Zr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> 磁性粉末	3.5	3.3	73
比較例1	非磁性粉末 : 100 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 カーボン : 10	強磁性粉末:100 Fe-Co合金磁性粉末	0	2	105
比較例2	-	強磁性粉末:50 Fe-Co合金磁性粉末 MnBi磁性粉末:20	-	1.6	41

## 【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の磁気ディスクは、非磁性支持体上に、まずサーボ制御用の信号を記録するためのMnBi磁性粉末を含有する下塗り層を形成し、次にこの下塗り層上に、データ信号を記録するための磁性層として、強磁性粉末を含有する層を形成したものである。この媒体を磁気ディスクに適用した場合、下塗り層に書き込まれたサーボ信号出力は、一度書き込まれると、その後消去あるいは書換えられることのほとんどない安定なサーボ出力が得られる。

【0071】通常新規な媒体は、その媒体にデータを記録再生するための装置も新たに開発する必要がある。しかし本発明の磁気ディスクは、サーボ信号、データ信号

30 の記録および再生とともに、既存の装置をそのまま使用して、従来の媒体では得られなかつた安定なサーボ信号出力が得られる。

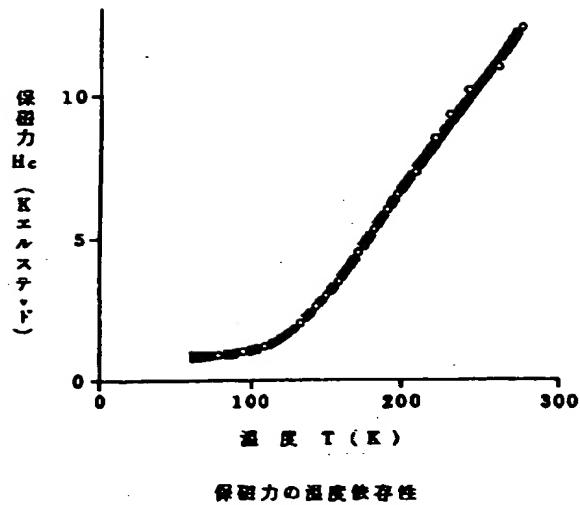
## 【図面の簡単な説明】

【図1】MnBi磁性粉末の保磁力の温度依存性の一例を示した図である。

【図2】MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の初期磁化曲線およびヒステリシス曲線の一例を示した図である。

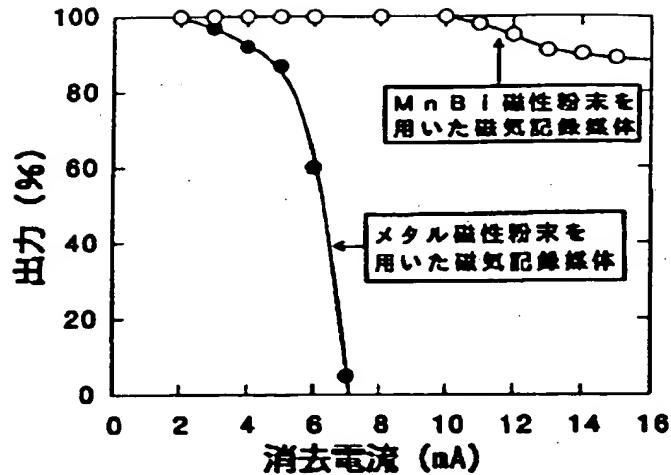
【図3】MnBi磁性粉末を用いた保磁力12000Oeの磁気記録媒体およびメタル磁性粉末を用いた保磁力2300Oeの磁気記録媒体の再生出力の消去特性を調べた図である。

【図1】



保磁力の温度依存性

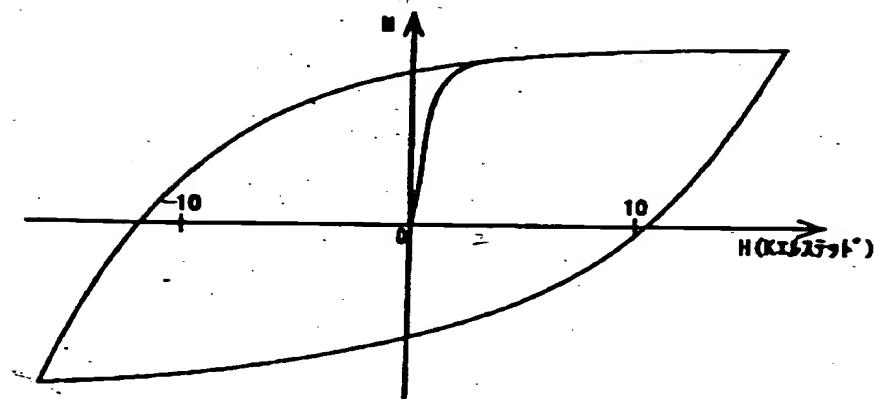
【図3】



MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体

メタル磁性粉末を用いた磁気記録媒体

【図2】



MnBi基膜の初期磁化曲線

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 明彦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内